

# 气液色谱法测定脂肪醇和脂肪胺与 $\text{Ni} \{ \text{CF}_3\text{COCHC}(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})=\text{NCH}_2 \}_2$ 加合反应的热力学参数

郭博书\* 周精玉 卞正炜\*\* 游效曾

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

本文用气液色谱(GLC)法的保留值方法测定作为 Lewis 碱的脂肪醇和脂肪胺在固定液角鲨烷中的溶解平衡常数  $K_R^*$ 、碱与作为 Lewis 酸的  $\text{Ni} \{ \text{CF}_3\text{COCHC}(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})=\text{NCH}_2 \}_2$  配合物的表观平衡常数  $K_R$  以及碱的真实加合常数  $K_1$ , 以  $\ln K_1$  对  $\frac{1}{T}$  作图求出了加合作用的热力学函数  $\Delta H$  和  $\Delta S$  值。它们和醇及胺中碳数  $n$  间存在线性关系。 $K_R^*$  和  $K_R$  值随碳数的增加而增大,  $K_1$  值随碳数的增加而减小。所有加合反应都是放热的, 焓值随着碳数的增加而减小。

关键词: 气液色谱法, 加合反应 热力学参数 脂肪醇和脂肪胺

近年来, GLC 技术已广泛应用在非电解质分子缔合热力学方面的研究<sup>(1)</sup>。例如氢键分子缔合<sup>(2)</sup>、电荷转移相互作用<sup>(3)</sup>和有机加合物生成常数的测定等。过渡金属单核或多核平面型配合物及大环配合物在生物化学中扮演多种角色<sup>(4)</sup>。对它们的轴向加合效应引起了人们的兴趣。使用 GLC 法对其热力学性质的研究可能得到有意义的结果。

GLC 法的优点是简便、准确、迅速, 可以弥补量热法及光谱法的不足。当作为 Lewis 碱 B 的反应物是气体时, 色谱法尤为方便。用 GLC 技术研究加合作用时, 反应在固定液中进行。这就要求 Lewis 酸 A 在固定液中有一定的溶解度, 不挥发, 在测试温度下具有较高的化学稳定性。作为电子接受体, 它必须有一个以上不饱和的空间位置。固定液一般是选择不会和金属配合物反应的大分子量的链烃或芳香烃的惰性溶剂。

本文将该方法用于脂肪醇、脂肪胺与  $\text{Ni} \{ \text{CF}_3\text{COCHC}(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})=\text{NCH}_2 \}_2$  加合物的热力学研究。

## 实 验

### 一. 仪器与试剂:

使用川分 SC-6 型国产气相色谱仪, 热导池做鉴定器, 不锈钢色谱柱 (3m $\times$ 0.3cm) 两根。详细装置及步骤参考文献<sup>(5)</sup>。

$\text{Ni} \{ \text{CF}_3\text{COCHC}(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})=\text{NCH}_2 \}_2$  的合成参考文献<sup>(6,7)</sup>。作为 Lewis 碱的甲醇、乙醇、丙醇和丁醇都经过除水纯化。丙胺、丁胺、戊胺和己胺均为 G.C 级。蒸馏提纯。无机固定相

(\*) 本文于1988年8月1日收到。

中国自然科学基金委员会资助项目。

\* 内蒙古师范大学进修教师。

\*\* 江苏省教育学院化学系进修教师。

为60-80目国产 Chromosorb(WA-DMCS)角鲨烷为G.C级。

## 二. 密度的测定:

用5ml比重瓶在玻璃恒温水浴中测得角鲨烷、角鲨烷加  $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})=\text{NCH}_2)_2$  的密度, 求出浓度和温度的关系, 结果列于表1。

表1 液体的密度( $\rho$ )和浓度作为温度的函数

Table 1 Densities( $\rho$ ) and Concentration of Solution as a Function of Temperature

| temp. °C                                       | 20     | 30     | 40     | 50     | 60     | 70     | 80     | 90     | 100    | 110    |
|------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\rho(\text{g/ml})$ squalane                   | 0.810  | 0.804  | 0.798  | 0.791  | 0.785  | 0.778  | 0.771  | 0.765  | 0.759  | 0.753  |
| $\rho(\text{g/ml})$ squalane+A                 | 0.812  | 0.805  | 0.799  | 0.793  | 0.786  | 0.780  | 0.773  | 0.766  | 0.760  | 0.755  |
| $C(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$ squalane+A | 0.0025 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0021 | 0.0020 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0017 | 0.0016 | 0.0015 |

## 三. 保留时间的测定:

将  $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})=\text{NCH}_2)_2$  的角鲨烷溶液加入 chromosorb 内, 以  $\text{CHCl}_3$  做稀释剂。柱负载量  $W_{\text{溶液}}/(W_{\text{担体}}+W_{\text{溶液}})$  分别为25%、20%、17%和14%。用旋转蒸发器蒸去  $\text{CHCl}_3$ , 装入样品柱, 柱温分别为70°、80°、90°、100°、110°C, 热寻池185°C, 汽化室200°C, 桥流80mA, 进样量0.1 $\mu\text{l}$ 。载气为  $\text{N}_2$ , 体积流速为37.5ml/min。信号衰减  $\frac{1}{2}$ , 走纸速度16mm/min。

测定保留时间后, 按下式对保留体积  $V_N(\text{ml})$  进行温度、压力、流量校正<sup>(8)</sup>:

$$V_N = \left[ \frac{3(P_i/P_o)^2 - 1}{2(P_i/P_o)^3 - 1} \right] \left( \frac{T_c}{T_M} \right) F_m \left( \frac{P_o - P_w}{P_o} \right) (t_R - t_M) \quad (1)$$

其中第一项 Jams-Martin 载气压缩系数校正因子。  $P_i$  为柱进口压力( $\text{kg/cm}^2$ ),  $P_o$  为柱出口压力( $\text{kg/cm}^2$ ),  $P_w$  为当日水蒸汽压( $\text{kg/cm}^2$ ),  $F_m$  是载气体积流速( $\text{ml/min}$ ),  $T_c$  为柱温(K),  $T_M$  为室温(K),  $t_R$  为注射点到感兴趣点的时间,  $t_M$  为注射点到空气峰时间。用作图法由淋洗曲线上的测距和走纸速度得出保留时间( $t_R - t_M$ )min。将各项代入(1)式计算出保留体积  $V_N^{(9)}$ 。

## 结 果

$\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})=\text{NCH}_2)_2$  为高稳定非挥发性金属配合物。该平面结构的轴向有两个配位空位<sup>(6,7)</sup>。由于碱的浓度低, 因而只生成1:1加合物。作为碱B给予体的醇类和胺类与配合物作用形成加合物, 其反应是:



考虑到界面效应后, 实验测得的保留体积  $V_N$  由下列三部分组成<sup>(10)</sup>:

$$V_N = K_R V_l + K_1 A_1 + K_2 A_2 \quad (3)$$

其中  $K_R$  为表观分配常数,  $V_l$  为液体体积,  $K_1$  和  $K_2$  对应于碱B在气-液界面和固体表面的吸收常数,  $A_1$  和  $A_2$  为相应的气-液和固体的表面积。将(3)式改写为直线方程:

$$\frac{V_N}{V_l} = K_R + (K_1 A_1 + K_2 A_2) V_l^{-1} \quad (4)$$

在不同温度下, 分别以不同重量比的样品柱和参考柱的  $\frac{V_N}{V_l} \sim V_l^{-1}$  作图(图1), 截距为  $K_R$ 。

或  $K_R$ 。由下列关系求得加合反应的稳定常数  $K_1$ 。

$$K_1 = \left( \frac{K_R}{K_R^*} - 1 \right) \frac{1}{\gamma_A [A]} \quad (5)$$

$K_R$  值实际包含了真实分配常数  $K_R^*$  和加合常数  $K_1$  两种贡献。(5)式中  $\gamma_A$  为酸 A 角鲨烷溶液的活度系数, 近似为 1,  $[A]$  为其体积摩尔浓度。所得结果列于表 2 和表 3。

表 2 醇与  $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})=\text{NCH}_2)_2$  反应的热力学参数

Table 2 Thermodynamic Parameters of the Reactions of Alcohol with

$\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})=\text{NCH}_2)_2$

| B               | Temp, °C | $K^*_R$ | $K_R$ | $K_1(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1})$ |                                                                                                                                                                       |
|-----------------|----------|---------|-------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ethanol         | 80       | 21.5    | 22.3  | 20.67                                 | $\Delta H = -24.19 \pm 1.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\Delta S = -43.06 \pm 4.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\gamma = 0.992$ |
|                 | 90       | 19.2    | 19.8  | 18.38                                 |                                                                                                                                                                       |
|                 | 100      | 17.1    | 17.5  | 14.61                                 |                                                                                                                                                                       |
|                 | 110      | 13.0    | 13.2  | 10.26                                 |                                                                                                                                                                       |
| n-propanol      | 70       | 32.6    | 34.0  | 22.60                                 | $\Delta H = -26.26 \pm 2.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\Delta S = -49.59 \pm 7.07 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\gamma = 0.980$  |
|                 | 80       | 28.2    | 29.2  | 19.70                                 |                                                                                                                                                                       |
|                 | 90       | 23.3    | 24.0  | 17.67                                 |                                                                                                                                                                       |
|                 | 100      | 21.6    | 22.0  | 11.57                                 |                                                                                                                                                                       |
|                 | 110      | 16.6    | 16.8  | 8.03                                  |                                                                                                                                                                       |
| n-butyl alcohol | 70       | 82.0    | 85.0  | 19.26                                 | $\Delta H = -29.20 \pm 2.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\Delta S = -59.48 \pm 7.91 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\gamma = 0.986$ |
|                 | 80       | 56.8    | 58.5  | 16.63                                 |                                                                                                                                                                       |
|                 | 90       | 42.0    | 43.0  | 14.01                                 |                                                                                                                                                                       |
|                 | 100      | 28.8    | 29.3  | 10.85                                 |                                                                                                                                                                       |
|                 | 110      | 20.6    | 20.8  | 6.47                                  |                                                                                                                                                                       |

根据热力学公式  $-R \ln K_1 = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S$  求出不同温度下的  $K_1$  值, 计算出  $\Delta H$  和  $\Delta S$  及可信度 R 值。

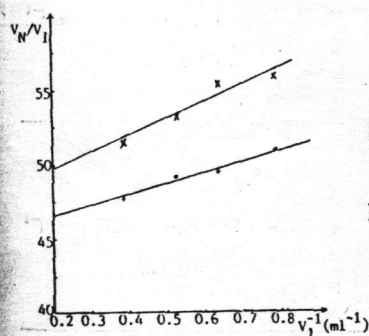
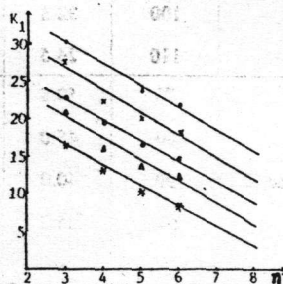


图 1 己胺  $\frac{V_N}{V_I} \sim V_I^{-1}$  图 (70°C)

Fig. 1  $\frac{V_N}{V_I} \sim V_I^{-1}$  (70°C) for hexylamine sample(x) refer.(.)

图 2  $\text{RNH}_2$  中  $K_1 \sim$  碳数  $n$  的关系

Fig. 2 Relation of  $K_1 \sim$  carbon numbers in  $\text{RNH}_2$



## 讨 论

实验结果表明, 随着 ROH 和 RNH<sub>2</sub> 中碳数的增加相应的  $K_R^*$  和  $K_R$  值随着增大, 和文献<sup>(5)</sup> 结果一致, 这可以由醇和胺在角鲨烷中“相似相溶”的溶解度随碳数的增加而增大加以说明. 与上相反, 醇与胺和配合物的加合常数  $K_1$  随着碳数增加而呈现减小趋势(图 2). 这也可以由去溶剂化及空间效应加以说明.  $\log K_1$  对于  $\frac{1}{T} \times 10^3$  的线性关系见图 3. 它们和碳数的关系可用

下列经验方程表示:

脂肪醇:  $-\Delta H = 18.24 + 2.76n$  (kJ/mol)

$-\Delta S = 24.10 + 8.86n$  (J/mol)

$-\log K_1 = \frac{0.95 + 0.14n}{T} \times 10^3 - 1.26 - 0.46n$

脂肪胺:  $-\Delta H = 13.35 + 2.71n$  (kJ/mol)

$-\Delta S = 9.37 + 8.81n$  (J/mol)

$-\log K_1 = \frac{0.70 + 0.14n}{T} \times 10^3 - 0.50 - 0.46n$

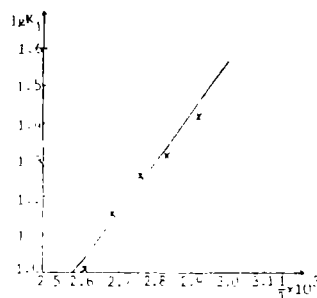


图 3 乙醇的  $\log K_1 \sim \frac{1}{T} \times 10^3$  关系

Fig. 3  $\log K_1 \sim \frac{1}{T} \times 10^3$  for ethanol.

表 3 胺与 Ni (CF<sub>3</sub>COCHC(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)=NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 反应的热力学参数

Table 3 Thermodynamic Parameters of Reactions of Amine with

Ni (CF<sub>3</sub>COCHC(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)=NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

| B             | Temp, °C | $K_R^*$ | $K_R$ | $K_1$ (l · mol <sup>-1</sup> ) |                                                                                                                                                                       |
|---------------|----------|---------|-------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| n-propylamine | 70       | 34.5    | 36.5  | 30.51                          | $\Delta H = -15.72 \pm 1.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\Delta S = -17.06 \pm 4.70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\gamma = 0.982$ |
|               | 80       | 31.4    | 33.0  | 28.31                          |                                                                                                                                                                       |
|               | 90       | 27.7    | 28.8  | 23.36                          |                                                                                                                                                                       |
|               | 100      | 23.5    | 24.3  | 21.28                          |                                                                                                                                                                       |
|               | 110      | 19.5    | 20.0  | 17.09                          |                                                                                                                                                                       |
| n-butylamine  | 70       | 38.5    | 40.5  | 27.34                          | $\Delta H = -19.17 \pm 1.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\Delta S = -28.28 \pm 2.98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\gamma = 0.995$ |
|               | 80       | 34.6    | 36.0  | 22.48                          |                                                                                                                                                                       |
|               | 90       | 29.8    | 30.8  | 19.74                          |                                                                                                                                                                       |
|               | 100      | 23.0    | 23.6  | 16.30                          |                                                                                                                                                                       |
|               | 110      | 20.0    | 20.4  | 13.33                          |                                                                                                                                                                       |
| n-valeramine  | 70       | 45.9    | 48.0  | 24.09                          | $\Delta H = -21.77 \pm 2.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\Delta S = -36.77 \pm 6.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\gamma = 0.982$ |
|               | 80       | 43.3    | 45.0  | 20.48                          |                                                                                                                                                                       |
|               | 90       | 38.6    | 39.7  | 16.76                          |                                                                                                                                                                       |
|               | 100      | 32.8    | 33.5  | 13.34                          |                                                                                                                                                                       |
|               | 110      | 24.5    | 25.0  | 10.84                          |                                                                                                                                                                       |
| n-hexylamine  | 70       | 50.8    | 50.0  | 21.93                          | $\Delta H = -23.84 \pm 2.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\Delta S = -43.49 \pm 6.42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\gamma = 0.986$ |
|               | 80       | 45.0    | 47.0  | 18.32                          |                                                                                                                                                                       |
|               | 90       | 40.0    | 41.0  | 14.71                          |                                                                                                                                                                       |
|               | 100      | 35.3    | 36.0  | 12.39                          |                                                                                                                                                                       |
|               | 110      | 30.0    | 30.4  | 8.89                           |                                                                                                                                                                       |

将本文的实验结果和文献<sup>[5]</sup>中的 Lewis 酸配合物  $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2$  进行比较, 以 110℃ 时的乙醇、丙醇和丙胺的两种 Lewis 酸加合常数  $K_1$  为例(表 4), 可见, 由于  $\text{Ni}(\text{ENAC})$  中四个甲基分别被两个  $-\text{CF}_3$  和  基取代后, 增加了平面四方形的空间位阻及降低了 Lewis 酸的酸性。因而三种醇和  $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})=\text{NCH}_2)_2$  加合反应的  $K_1$  值较之文献<sup>[6]</sup>中的  $K_1$  值要小。

负的熵值变化可由加合反应后粒子数的降低加以说明。值得指出的是, 醇和胺中脂肪基 R 链长的增加使熵值变得更负, 这与较长的 R 基团在形成配合物后烃链分子的绕曲受到赤道平面配体更大的空间阻碍有关。

将作为碱给予体的胺系列和醇系列的  $K_1$  实验结果进行比较, 可见其配位能力为: 胺系列大于醇系列。这和 N 比 O 具有较小的电负性和较大的给予电子能力的性质是一致的。

已经证实: 对于 1:1 给予体-金属接受体加合生成物的稳定常数具有下列顺序: 醇 > 环醚 > 酮 > 酯 > 醛 > 醚; 在以 (tfacCam) 为配体时, 对中心离子的顺序为  $\text{Ni}(\text{II}) \gg \text{Co}(\text{II}) > \text{Mn}(\text{II})$  (1)。由于我们的配合物空间效应比  $\text{Ni}(\text{tfacCam})_2$  的小, 故具有较大的加合常数。

### 参 考 文 献

- (1) Schurig, V., Chang, R. C., Zlatkis, A., *J. Chromatogr.*, **99**, 147 (1974).
- (2) Cretanoric, R. J., Duncan, F. J., Falconer, W. F., Irwin, R. S., *J. A. C. S.*, **87**, 1827 (1965).
- (3) Cadogan, D. F., Purnell, J. H., *J. C. S., A*, 2133 (1968).
- (4) Curtis, N. F., *J. C. S., A*, 1584 (1968 (7)).
- (5) 游效曾、施舒、余晓斌, 化学学报, **45**, 805 (1987).
- (6) 林樺昌、刘世雄、施舒、游效曾、王晓春、曾似惠, 第25届国际配位化学会议论文摘要, 187 (1987).
- (7) 李重德、游效曾、姚元根、黄锦顺、王曼芳, 化学学报, **45**, 260 (1987).
- (8) Chamberlain, C. S., Drago, R. S., *J. A. C. S.*, **101**, 5240 (1979).
- (9) Keulemans, A. L. M., Purnell, J. H., *Anal. Chem.*, **30**, 10, 1582 (1958).
- (10) Conder, J. R., *J. Chromatogr.*, **39**, 273 (1969).

# DETERMINATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS FOR THE ADDUCTIVE REACTION OF ALIPHATIC ALCOHOL AND AMINE WITH Ni (CF<sub>3</sub>COCHC(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)=NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> BY GLC METHOD

Guo Boshu Zhou Jingyu Bian Zhengwei You Xiaozeng

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210008)

Solubility constants of some Lewis bases (aliphatic alcohol and amine) in squalane ( $K_R^\circ$ ), the apparent and real adductive constants ( $K_R$  and  $K_1$  of Lewis bases with Ni (CF<sub>3</sub>COCHC(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)=NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in squalane solution were determined by GLC.

$K_R^\circ$  and  $K_R$  increased with the increasing of carbon numbers, but  $K_1$  change oppositely.

Thermodynamic parameters  $\Delta H$  and  $\Delta S$  were calculated by  $-R \ln K \sim \frac{1}{T}$ , the linear

relationships between these thermodynamic parameters and carbon numbers were found. All adductive reaction were exothermal reaction.  $\Delta S$  values is decreased with the increasing of carbon numbers.

**Keywords:** GLC method    adductive reaction    thermodynamic parameter  
aliphatic alcohol and amine